

WEST**End of Result Set**☐ **Generate Collection**

L1: Entry 5 of 5

File: DWPI

Mar 31, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2000-331795

DERWENT-WEEK: 200029

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Laminate for semiconductor light emitting device, has intermediate layer with higher aluminum concentration between activated layer and clad or guide layers

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

RICOH KK

RICO

PRIORITY-DATA: 1998JP-0276569 (September 11, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 2000091710 A

March 31, 2000

010

H01S005/343

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP2000091710A

September 11, 1998

1998JP-0276569

INT-CL (IPC): H01L 33/00; H01S 5/343

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000091710A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An intermediate AlGaInNP layer (102) is interposed between AlGaInNP activated layer (101) and similar clad or guide layers (103,111). Al composition of clad or guide layer is larger than activated layer but lesser than that of intermediate layer.

USE - In V group semiconductor light emitting element used for optical information recording or reproduction, color display etc.

ADVANTAGE - Secures favorable crystallinity and high luminous efficiency. As nitrogen addition is performed with few raw material, the manufacturing cost is reduced.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows laminated structure of semiconductor light emitting element.

AlGaInNP activated layer 101Intermediate AlGaInNP layer 102

Guide layers 103,111

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/6

TITLE-TERMS: LAMINATE SEMICONDUCTOR LIGHT EMIT DEVICE INTERMEDIATE LAYER HIGH CONCENTRATE ACTIVATE LAYER CLAD GUIDE LAYER

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-91710

(P2000-91710A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード (参考)

H 0 1 S 5/343

H 0 1 S 3/18

6 7 7

5 F 0 4 1

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-276569

(22) 出願日

平成10年9月11日 (1998.9.11)

(71) 出願人 000008747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 軸谷 直人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 佐藤 俊一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100090240

弁理士 植本 雅治

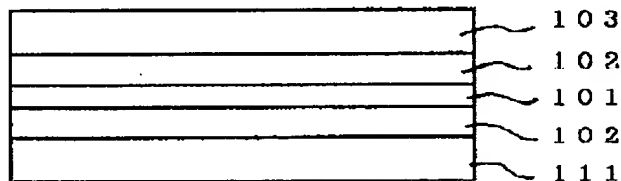
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体積層構造および半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 活性層と隣合うガイド層またはクラッド層表面での窒素の取り込みを減少させ、結晶性が良好で発光効率が高く、かつ特性温度の高い発光素子を得ることの可能な半導体積層構造および半導体発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明の半導体積層構造は、V族元素としてN(窒素)を含む窒素系V族混晶半導体において、 $A_{1-x_1}Ga_{y_1}In_{(1-x_1-y_1)}N_{z_1}P_{(1-z_1)}$ 層101 ($0 \leq x_1 < 1$, $0 < y_1 \leq 1$, $0 < z_1 < 1$)とこれよりもA1組成が大きな $A_{1-x_2}Ga_{y_2}In_{(1-x_2-y_2)}P$ 層103, 111 ($0 \leq x_1 < x_2 \leq 1$, $0 \leq y_2 < 1$)との間に、 $A_{1-x_2}Ga_{y_2}In_{(1-x_2-y_2)}P$ より小さなA1組成の $A_{1-x_3}Ga_{y_3}In_{(1-x_3-y_3)}P$ 層102 ($0 \leq x_3 < x_2 \leq 1$, $0 < y_3 \leq 1$)が配置されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 V族元素としてN(窒素)を含む窒素系V族混晶半導体において、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層($0 \leq x1 < 1$, $0 < y1 \leq 1$, $0 < z1 < 1$)とこれよりもAl組成が大きな $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ 層($0 \leq x1 < x2 \leq 1$, $0 \leq y2 < 1$)との間に、 $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ より小さなAl組成の $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ 層($0 \leq x3 < x2 \leq 1$, $0 < y3 \leq 1$)が配置されていることを特徴とする半導体積層構造。

【請求項2】 請求項1記載の半導体積層構造において、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層($0 \leq x1 < 1$, $0 < y1 \leq 1$, $0 < z1 < 1$)を活性層として用い、 $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ 層($0 \leq x1 < x2 \leq 1$, $0 \leq y2 < 1$)をクラッド層またはガイド層として用い、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層と $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ 層との間の $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ 層($0 \leq x3 < x2 \leq 1$, $0 < y3 \leq 1$)を前記活性層と前記クラッド層またはガイド層との間の中間層として用いることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項3】 請求項2記載の半導体発光素子において、前記中間層である $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ 層のAl組成が、活性層である $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層のAl組成よりも小さい($x3 \leq x1$)ことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項4】 請求項2または請求項3に記載の半導体発光素子において、中間層として $Ga_{y4}In_{(1-y4)}P$ ($0 < y4 < 1$)を用いることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項5】 請求項2乃至請求項4のいずれか一項に記載の半導体発光素子において、Al原料としてTMA(トリメチルアルミニウム)、TEA(トリエチルアルミニウム)等の有機金属化合物を用い、有機金属気相成長法によって、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層、 $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ 層または $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ 層が形成されることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項6】 請求項2乃至請求項5のいずれか一項に記載の半導体発光素子において、窒素の原料としてDMHy(ジメチルヒドラジン)、MMHy(モノメチルヒドラジン)等の有機系窒素化合物を用いて、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層が形成されることを特徴とする半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光書き込み用半導体レーザ、読み出し用半導体レーザ、発光ダイオード、フォトダイオードなどに利用される半導体積層構造および半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、カラーディスプレイ等に用いられる高輝度緑色～赤色発光ダイオードや光書き込みや読み出し等に用いられる可視光半導体レーザの材料として、AlGaInP系材料の研究開発が行なわれている。AlGaInP系材料は、GaAs基板に格子整合するII-V族半導体の中でも最も大きい直接遷移型材料であり、バンドギャップエネルギーは、最大で約2.3eV(波長540nm)が得られる。

10 【0003】しかしながら、AlGaInP系材料は、ヘテロ接合を形成すると、活性層とこれにキャリアを閉じ込めるために設けられる活性層よりもバンドギャップエネルギーの大きなクラッド層(あるいはガイド層)との伝導帯のバンド不連続量が小さい(伝導帯のバンドオフセット比が小さい)ために、注入キャリア(電子)が活性層からクラッド層へオーバーフローし易い構造となる。これに起因して、動作温度が高くなるに従い、レーザの発振特性が劣化し易く、さらに、短波長化(活性層材料のワイドギャップ化、または、量子井戸活性層の薄膜化)とともに、使用上限環境温度(特性温度)が低下する等の問題があった。この問題を解決するため、例えば、特開平8-307005号、特開平10-84163号の技術が提案されている。

【0004】すなわち、N(窒素)をV族元素として含む窒素系III-V族混晶半導体では、窒素を添加した効果により、バンドギャップエネルギーにボーイングが生じ、伝導帯および価電子帯のエネルギーが低下する。この時、バンドエネルギーの低下は主に伝導帯側で顕著であるので、窒素系V族混晶半導体を活性層に用いることで、伝導帯のバンド不連続量が増大し、特性温度の高い素子を得ることが可能となる。

【0005】より具体的に、特開平8-307005号の技術では、活性層にGaInNP混晶を用いた多重量子井戸構造により特性温度105Kを持つ発光素子が可能とされている。また、特開平10-84163号の技術では、活性層にAlを含ませてAlGaInNPを用いることで、窒素添加によるバンドギャップの減少分を補償することができ、伝導帯バンド不連続を大きくしたまま、短波長化が可能となる。

40 【0006】上述のような窒素系V族混晶半導体は、窒素の共有結合長が他の構成元素に比べて短く、うまく混合しない(非混和性が高い)ために結晶成長が難しく、熱力学的に非平衡度の高い分子線成長法(MBE法)や有機金属気相成長法によって結晶成長が行なわれるのが一般的である。特開平6-283760号には、窒素を添加したAlGaInP結晶の有機金属気相成長法(MOCVD法)による成長方法が述べられている。

【0007】すなわち、特開平6-283760号の技術では、AlGaP混晶半導体において有機アルミニウム化合物の導入量を制御することで有機金属気相成長法

により効率良く窒素をドーピングできることを見出し、窒素原料として NH_3 を用い、有機アルミニウム化合物としてTMAを用い、実際に成長を行なっている。この際に取り込まれる窒素量は、同一 NH_3 流量に対し、 AlGaInP のAl組成が大きなもの(TMA供給量の多いもの)ほど多く、また成長雰囲気混合ガスに対する NH_3 の濃度が高い場合ほど多い。このTMAにより窒素取り込まれが向上する現象には、成長時に形成される NH_3 と有機アルミニウム化合物とのアダクトのAl-N結合が重要な役割を果たしていると説明されている。また、特開平6-283760号では、供給される NH_3 量に対し、結晶性良く AlGaP に窒素添加が行なえる臨界濃度が存在し、これ以上ではウルツ鉱構造の AlN が形成され、エピタキシャル層が多結晶化することも見出している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、半導体レーザを作製する場合には、キャリアおよび光に対する閉じ込め層を形成するためにバンドギャップおよび屈折率の異なる複数の層を積層する必要があり、 AlGaInP 系材料では、Al組成を制御することでキャリアおよび光に対する閉じ込め層を形成している。

【0009】例えば特開平10-84163号に記載の発光素子は、 AlGaInNP 活性層をこれよりもバンドギャップエネルギーが大きいAl組成の大きな AlGaInP クラッド(またはガイド)層で挟んだヘテロ接合からなるものである。

【0010】しかしながら、 AlGaInP では窒素の取り込まれにAl組成依存性があるため、 AlGaInNP 活性層の成長開始時に活性層の下層であるAl組成の大きな AlGaInP クラッド層(またはガイド層)の表面に余剰に窒素が取り込まれて、活性層および上層膜の結晶性を低下させるという問題がある。

【0011】図6は、MOCVD法によって作製した $\text{GaInNP}/\text{AlGaInP}$ の積層構造のSIMS分析結果を示す図である。なお、図6の例では、III族原料に、TMG(トリメチルガリウム)、TMA(トリメチルアルミニウム)、TMI(トリメチルインジウム)を用い、V族原料に PH_3 を用い、キャリアガスに H_2 を用いている。また、窒素原料としては DMHy を用いている。図6から、 AlGaInP では窒素の取り込まれにAl組成依存性があるために、 GaInNP 層の成長開始時に、下層の AlGaInP 層の表面で窒素が余剰に取り込まれていることがわかる。このように、Alと窒素を組成として含む積層構造を作製する場合は、下層膜のAl組成についても配慮がなされている必要があるが、特開平10-84163号では、この余剰な窒素の取り込まれ、およびこれを低減することに関して、何ら言及されていない。

【0012】本発明は、活性層と隣合うガイド層または

クラッド層表面での窒素の取り込みを減少させ、結晶性が良好で発光効率が高く、かつ特性温度の高い発光素子を得ることの可能な半導体積層構造および半導体発光素子を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、V族元素としてN(窒素)を含む窒素系V族混晶半導体において、 $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{(1-x1-y1)}\text{N}_{z1}\text{P}_{(1-z1)}$ 層($0 \leq x1 < 1$, $0 < y1 \leq 1$, $0 < z1 < 1$)とこれよりもAl組成が大きな $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{(1-x2-y2)}\text{P}$ 層($0 \leq x1 < x2 \leq 1$, $0 \leq y2 < 1$)との間に、 $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{(1-x2-y2)}\text{P}$ より小さなAl組成の $\text{Al}_{x3}\text{Ga}_{y3}\text{In}_{(1-x3-y3)}\text{P}$ 層($0 \leq x3 < x2 \leq 1$, $0 < y3 \leq 1$)が配置されていることを特徴としている。

【0014】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の半導体積層構造において、 $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{(1-x1-y1)}\text{N}_{z1}\text{P}_{(1-z1)}$ 層($0 \leq x1 < 1$, $0 < y1 \leq 1$, $0 < z1 < 1$)を活性層として用い、 $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{(1-x2-y2)}\text{P}$ 層($0 \leq x1 < x2 \leq 1$, $0 \leq y2 < 1$)をクラッド層またはガイド層として用い、 $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{(1-x1-y1)}\text{N}_{z1}\text{P}_{(1-z1)}$ 層と $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{(1-x2-y2)}\text{P}$ 層との間の $\text{Al}_{x3}\text{Ga}_{y3}\text{In}_{(1-x3-y3)}\text{P}$ 層($0 \leq x3 < x2 \leq 1$, $0 < y3 \leq 1$)を前記活性層と前記クラッド層またはガイド層との間の中間層として用いることを特徴としている。

【0015】また、請求項3記載の発明は、請求項2記載の半導体発光素子において、前記中間層である $\text{Al}_{x3}\text{Ga}_{y3}\text{In}_{(1-x3-y3)}\text{P}$ 層のAl組成が、活性層である $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{(1-x1-y1)}\text{N}_{z1}\text{P}_{(1-z1)}$ 層のAl組成よりも小さい($x3 \leq x1$)ことを特徴としている。

【0016】また、請求項4記載の発明は、請求項2または請求項3に記載の半導体発光素子において、中間層として $\text{Ga}_{y4}\text{In}_{(1-y4)}\text{P}$ ($0 < y4 < 1$)を用いることを特徴としている。

【0017】また、請求項5記載の発明は、請求項2乃至請求項4のいずれか一項に記載の半導体発光素子において、Al原料としてTMA(トリメチルアルミニウム)、TEA(トリエチルアルミニウム)等の有機金属化合物を用い、有機金属気相成長法によって、 $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{(1-x1-y1)}\text{N}_{z1}\text{P}_{(1-z1)}$ 層、 $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{(1-x2-y2)}\text{P}$ 層または $\text{Al}_{x3}\text{Ga}_{y3}\text{In}_{(1-x3-y3)}\text{P}$ 層が形成されることを特徴としている。

【0018】また、請求項6記載の発明は、請求項2乃至請求項5のいずれか一項に記載の半導体発光素子において、窒素の原料として DMHy (ジメチルヒドラジン)、 MMHy (モノメチルヒドラジン)等の有機系窒素化合物を用いて、 $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{(1-x1-y1)}\text{N}_{z1}\text{P}_{(1-z1)}$ 層が形成されることを特徴としている。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明に係る半導体積層構造の構成例を示す図である。図1を参照すると、本発明の半導体積層構造は、V族元素としてN(窒素)を含む窒素系V族混晶半導体において、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-x1)}$ 層101 ($0 \leq x1 < 1$, $0 < y1 \leq 1$, $0 < z1 < 1$)とこれよりもAl組成が大きな $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ 層103, 111 ($0 \leq x1 < x2 \leq 1$, $0 \leq y2 < 1$)との間に、 $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ より小さなAl組成の $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ 層102 ($0 \leq x3 < x2 \leq 1$, $0 < y3 \leq 1$)が配置されていることを特徴としている。

【0020】一般に、 $AlGaInP$ にN(窒素)を添加することで、伝導帯、価電子帯のバンドエネルギーが低下する。このバンドエネルギーの低下は主に伝導帯側で顕著である。従って、添加する窒素量を制御することで、従来にはないヘテロ構造が得られ、バンド設計の自由度が増大するという利点がある。また、 $AlGaInNP$ 層がAl元素を含んでいることによって、成長時の窒素の取り込まれ効率が飛躍的に増大し、わずかな窒素原料によって窒素添加が可能となるため、製造コストの低減に対しても有利である。

【0021】このように、有機アルミニウム化合物の存在は窒素の取り込まれ効率を飛躍的に増大させる効果があるが、このために、 $AlGaInNP$ 層の下層膜のAl組成も $AlGaInNP$ 層の結晶性に大きな影響を与える。すなわち、 $AlGaInNP$ 層の下層膜のAl組成が大きい場合には、 $AlGaInNP$ 層の成長開始時に $AlGaInNP$ の下層膜表面で余剰に窒素が取り込まれ、結晶性を低下させる問題がある。このことは、Al組成の大きな下層膜上への良質な $AlGaInNP$ 層の成長を困難なものとし、半導体積層構造の設計および成長条件の自由度を小さくするものである。

【0022】これに対し、本発明の半導体積層構造のように $AlGaInNP$ 層101とこれの下層膜からなる所望するヘテロ構造の間に、 $AlGaInNP$ 層101の下層膜よりも窒素の取り込まれ効率の低い、Al組成の小さな $AlGaIn(N)P$ 中間層102を配置した構造とすることで、界面での余剰な窒素の取り込まれ(窒素偏析)が減少し、結晶性の良い $AlGaInNP$ 層を得ることができる。なお、この時に用いる中間層102の厚さは下層膜が完全に被覆される厚さであれば良い。これによって、窒素組成が大きく、かつ良質な $AlGaInNP$ 層の成長も可能となり、高いバンド設計および成長条件の自由度を持った $AlGaInNP$ を含む半導体積層構造を容易に実現することができる。

【0023】図2は本発明の半導体積層構造の具体例を示す図である。図2を参照すると、この半導体積層構造は、GaAs基板105上に、GaAsバッファ層104, $(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$ 層111(膜厚が

$0.1 \mu m$), $(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P$ 中間層102(膜厚が4 nm), $(Al_{0.2}Ga_{0.8})_{0.5}In_{0.5}N_{0.002}P_{0.998}$ 層101(膜厚が30 nm), $(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P$ 中間層102(膜厚が4 nm), $(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$ 層103(膜厚が $0.1 \mu m$)が順次に積層されたものとなっている。

【0024】ここで、基板105には、例えば、100面方位に対し011方向に 15° 傾斜した面方位を持つもの(半絶縁性GaAs傾斜基板)が用いられている。また、図2の半導体積層構造は、例えば、III族有機金属原料としてTMG(トリメチルガリウム), TMA(トリメチルアルミニウム), TAI(トリメチルインジウム)を用い、V族原料として PH_3 (ホスフィン)、窒素原料としてDMHy(ジメチルヒドラジン)を用い、キャリアガスとして H_2 を用いて、有機金属気相成長法によって作製できる。

【0025】図3は、 $(Al_{0.2}Ga_{0.8})_{0.5}In_{0.5}P$ での窒素の取り込まれ量を $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ と比較したものである。成長温度が低いほど、また、 PH_3 に対するDMHyの気相比: $[DMHy] / ([PH_3] + [DMHy])$ が高いほど、窒素は急激に取り込まれ易くなる傾向があるが、図3から、組成にAlを含ませることで、成長温度が高く、DMHyの気相比が低いにもかかわらず、 $AlGaInP$ での窒素濃度は高くなっており、窒素の取り込まれ効率が飛躍的に増大していることがわかる。図2に示した半導体積層構造では、構造中の $(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P$ 中間層102を用いない場合には、 $(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$ 層103, 111の表面で余剰な窒素が取り込まれることにより表面荒れが生じて鏡面を得ることはできないが、 $(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P$ 中間層102を挿入する場合には、 $(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$ 層103, 111の表面で余剰な窒素の取り込まれが減少し、鏡面を得ることができる。また、成長面が鏡面となることで、発光効率を飛躍的に増大させることができる。また、PL発光波長は窒素取り込みによって長波長化している。

【0026】 $AlGaInP$ では、Al組成が大きくなるほど窒素取り込み効率が高いため、 $AlGaInNP$ 層101の下層膜のAl組成が大きいほど、中間層102を設ける効果は顕著となる。このような構造を採用することで、Al組成の大きな層上にも、結晶性良く $AlGaInNP$ 結晶を得ることができる。

【0027】上記の例では、半導体積層構造を有機金属気相成長法による成長によって作製した場合の例を示したが、MBE(分子線成長法)等の他の成長法を用いて半導体積層構造を作製することもできる。また、上述の例では、窒素の原料として、DMHyを用いたが、活性化した窒素や NH_3 等他の窒素化合物を用いることもできる。

【0028】また、本発明の半導体発光素子は、第1の

実施形態として、図1(図2)の半導体積層構造において、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層($0 \leq x1 < 1$, $0 < y1 \leq 1$, $0 < z1 < 1$)を活性層として用い、 $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ 層($0 \leq x1 < x2 \leq 1$, $0 \leq y2 < 1$)をクラッド層またはガイド層として用い、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層と $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ 層との間の $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ 層($0 \leq x3 < x2 \leq 1$, $0 < y3 \leq 1$)を前記活性層と前記クラッド層またはガイド層との間の中間層として用いることを特徴としている。

【0029】前述したように、 $AlGaInP$ に窒素を添加することで、伝導帯、価電子帯のバンドエネルギーが低下する。このバンドエネルギーの低下は主に伝導帯側で顕著である。従って、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)} / Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ のヘテロ構造では、従来の窒素を添加しないヘテロ構造に比べて伝導帯のバンド不連続量を増大させることができ、従って、活性層を $AlGaInNP$ 層とすることで、キャリア(電子)オーバーフローを低減することができる。

【0030】また、活性層への Al 添加は、クラッド層(またはガイド層)との伝導帯および価電子帯のバンド不連続を小さくし、バンドギャップエネルギーを増加させる。この一方で、活性層への窒素添加は主に伝導帯のバンド不連続を大きくしてバンドギャップエネルギーを減少させる。つまり、活性層を、 Al 、窒素を同量に添加した $AlGaInNP$ とすると、 Al 添加の作用によって窒素添加によるバンドギャップエネルギーの減少分を補償できるので、伝導帯バンド不連続を大きく保ったままバンドギャップエネルギーを増加させることができる。すなわち、従来では伝導帯バンド不連続量が小さいために短波長化には限界があったが、本発明では、伝導帯バンド不連続を大きく保ったままバンドギャップエネルギーを増加させることができることによって短波長化が容易になる。

【0031】また、活性層組成に Al 元素を含むことにより成長時の窒素取り込まれ効率が飛躍的に増大し、わずかな窒素原料によって窒素添加が可能となるので、製造コストの低減に対しても有利である。また、通常、ガイド層(またはクラッド層)における Al 組成は活性層に比べて大きく、このため、ガイド層表面での窒素取り込まれ効率も高い。このため、 $AlGaInNP$ 活性層の成長開始時にクラッド層(またはガイド層)の表面で余剰に窒素が取り込まれ、 $AlGaInNP$ 活性層の結晶性が低下する。これは、 $AlGaInNP$ 活性層の組成および成長条件の自由度を小さくするものである。これに対し、本発明のようにクラッド層(またはガイド層)と $AlGaInNP$ 活性層との間に、クラッド層(またはガイド層)よりも Al 組成の小さな $AlGaInP$ 中間層を挿入することで、界面での余剰な窒素取り込みを減少させることができる。これによって、 $AlGaInNP$

活性層への高濃度の窒素の添加も可能となり、組成および成長条件の自由度が増大する。以上のことから、バンド設計および成長条件の自由度が高く、かつ特性温度の高い発光素子の実現が容易になる。

【0032】また、本発明の半導体発光素子は、上記の構造の半導体発光素子において、中間層 $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ の Al 組成が活性層 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ の Al 組成よりも小さい($x3 \leq x1$)のものとなっている。すなわち、図1の半導体発光構造において、中間層102の Al 組成が活性層101の Al 組成よりも小さいものとなっている。

【0033】前述したように、 $AlGaInP$ 中への窒素の取り込まれ効率は、アルミニウムあるいは有機アルミニウム化合物により著しく向上する。窒素の取り込まれ効率にこのような Al 組成依存性があるため、 $AlGaInNP$ 活性層をこれよりも Al 組成の大きな下層膜上に成長する場合には、 $AlGaInNP$ 活性層の下層膜表面で余剰な窒素の取り込まれが生じる。これに対し、中間層の Al 組成を、クラッド層(またはガイド層)よりも小さく、さらに $AlGaInNP$ 活性層の Al 組成よりも小さく選ぶと、 $AlGaInNP$ 活性層に窒素添加するような条件では中間層表面での窒素取り込まれはほとんど生じない。このように、中間層の Al 組成を $AlGaInNP$ 活性層の Al 組成より小さく選ぶことによって、界面での余剰な窒素の取り込まれを効果的に低減することが可能となる。界面での余剰な窒素の取り込まれが低減できることで、 $AlGaInNP$ 活性層への高濃度の窒素の添加も可能となり、組成および成長条件の自由度が増大する。以上のことから、バンド設計および成長条件の自由度が高く、かつ特性温度の高い発光素子の実現が容易になる。

【0034】図4は本発明に係る半導体発光素子の第1の実施形態を具体的に示す図として、最も簡単な絶縁膜ストライプ型レーザーの断面構造を示す図である。図4に示す半導体発光素子は、 $n-GaAs$ 基板($n-GaAs$ 傾斜基板)309上に、 $n-(Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}P$ クラッド層308(膜厚が $1\mu m$)、 $undoped-(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$ 光ガイド層111(膜厚が $0.1\mu m$)、 $undoped-(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P$ 中間層102(膜厚が $4nm$)、 $undoped-(Al_{0.2}Ga_{0.8})_{0.5}In_{0.5}N_{0.002}P_{0.998}$ 活性層101(膜厚が $30nm$)、 $undoped-(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P$ 中間層102(膜厚が $4nm$)、 $undoped-(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$ 光ガイド層103(膜厚が $0.1\mu m$)、 $n-(Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}P$ クラッド層304(膜厚が $1\mu m$)、 $p-GaAs$ コンタクト絶縁層305、 SiO_2 絶縁層306、 p 側電極307が順次に形成されている。また、 $n-GaAs$ 基板309の裏面には、 n 側電極310が形成されている。

【0035】なお、このような構造の半導体発光素子は、例えば有機金属気相成長法によりIII族有機金属原料としてTMG(トリメチルガリウム)、TMA(トリメチルアルミニウム)、TAI(トリメチルインジウム)を用い、V族原料としてPH₃(ホスフィン)を用い、窒素原料としてDMHy(ジメチルヒドラジン)を用い、キャリアガスとしてH₂を用いて、n-GaAs傾斜基板上に成長を行なうことができる。なお、この場合の成長温度は750℃程度である。

【0036】図4の半導体発光素子では、中間層の組成は、(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}Pと、ガイド層および活性層のAl組成よりも小さく選ばれている。活性層組成にAlが含まれていることにより窒素の取り込まれが飛躍的に向上し、前述したように、これまで窒素を添加することが困難であったような高い成長温度でも容易に窒素を添加することができる。元来、光ガイド層やクラッド層のようにAl組成を含む構造では、成長温度をこのように高温に設定できることは、発光効率、結晶性の点から見ても望ましい。

【0037】また、(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P中間層なしで、図4の構造を成長させた場合には、成長表面には荒れが見られ鏡面を得られず、発光効率も著しく悪かったが、図4の構造のように光ガイド層上に(AI_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P中間層を設けた場合には、活性層の成長開始時に余剰な窒素が取り込まれ、多結晶化することが防止できる。その結果、成長表面は鏡面となり、発光強度も飛躍的に増大する。さらに、活性層組成にAlを含むことでバンドギャップエネルギーが増加するので、窒素添加による長波長化を補償することができ、例えば、発光波長635nmを得ることができる。

【0038】このように、(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P中間層を用いることにより結晶性が良好で発光効率が高く、かつ窒素添加により伝導帯バンド不連続が大きくなった結果、特性温度の高い発光素子が実現できる。

【0039】上述の例では、半導体発光素子を有機金属気相成長法による成長によって作製した場合の例を示したが、MBE(分子線成長法)等の他の成長法を用いて半導体発光素子を作製することもできる。また、上述の例では、窒素の原料として、DMHyを用いたが、活性化した窒素やNH₃等他の窒素化合物を用いることもできる。また、活性層組成も歪みを有するものであっても良い。また、上述の例では絶縁膜ストライプ型レーザーについて述べたが、これに限らず他の構造のレーザーについても本発明を同様に適用することもできる。

【0040】また、本発明の半導体発光素子は、第2の実施形態として、中間層がGa_yAl_(1-y)In_(1-y)P(0<y<1)であることを特徴としている。

【0041】AlGaInP中への窒素の取り込まれ効率は、前述のように、アルミニウムあるいは有機アルミニウム化合物により著しく向上する。上記中間層はGa

InPを用いており、Al元素を含んでいないことからAlGaInNP活性層へ窒素を添加するような成長条件では、GaInP中間層への窒素取り込まれはほとんど生じない。また、中間層の元素種を3元と少なくすることで、組成の制御性が向上し、良質の結晶成長が容易となる等の利点が得られる。このように、GaInPを中間層とすることで、中間層の組成の制御性および結晶性が向上し、かつ界面での余剰な窒素の取り込みを著しく減少させることができる。これによって、AlGaInNP活性層への高濃度の窒素の添加も可能となり、組成および成長条件の自由度が増大する。以上のことから、バンド設計および成長条件の自由度が高く、かつ特性温度の高い発光素子の実現が容易になる。

【0042】図5は本発明に係る半導体発光素子の第2の実施形態を具体的に示す図として、最も簡単な絶縁膜ストライプ型レーザーの断面構造を示す図である。図5に示す半導体発光素子は、n-GaAs基板(n-GaAs傾斜基板)309上に、n-(Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}Pクラッド層308(膜厚が1μm)、undoped-(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P光ガイド層111(膜厚が0.1μm)、undoped-Ga_{0.65}In_{0.35}P中間層402(膜厚が4nm)、undoped-(Al_{0.2}Ga_{0.8})_{0.5}In_{0.5}N_{0.002}P_{0.998}活性層101(膜厚が30nm)、undoped-Ga_{0.65}In_{0.35}P中間層402(膜厚が4nm)、undoped-(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P光ガイド層103(膜厚が0.1μm)、n-(Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}Pクラッド層304(膜厚が1μm)、p-GaAsコンタクト絶縁層305、SiO₂絶縁層306、p側電極である307が順次に形成されている。また、n-GaAs基板309の裏面には、n側電極310が形成されている。

【0043】なお、このような構造の半導体発光素子は、例えば有機金属気相成長法によりIII族有機金属原料としてTMG(トリメチルガリウム)、TMA(トリメチルアルミニウム)、TAI(トリメチルインジウム)を用い、V族原料としてPH₃(ホスフィン)を用い、窒素原料としてDMHy(ジメチルヒドラジン)を用い、キャリアガスとしてH₂を用いて、n-GaAs傾斜基板上に成長を行なうことができる。なお、この場合の成長温度は750℃程度である。

【0044】図5の半導体発光素子では、活性層組成にAlが含まれていることにより窒素の取り込まれが飛躍的に向上し、前述したように、これまで窒素を添加することが困難であったような高い成長温度でも容易に窒素を添加することができる。元来、光ガイド層やクラッド層のようにAl組成を含む構造では、成長温度をこのように高温に設定できることは、発光効率、結晶性の点から見ても望ましい。

【0045】また、Ga_{0.65}In_{0.35}P中間層なしで、図5の構造を成長させた場合には、成長表面には荒れが

1.1

見られ鏡面を得られず、発光効率も著しく悪かったが、図5の構造のように光ガイド層上に $\text{Ga}_{0.65}\text{In}_{0.35}\text{P}$ 中間層を設けた場合には、活性層の下層がAlを含んでいないので、これによる余剰な窒素の取り込みは生ぜず、成長開始時に余剰な窒素が取り込まれて多結晶化することを防止できる。その結果、成長表面は鏡面となり、発光強度も飛躍的に増大する。さらに、活性層組成にAlを含むことでバンドギャップエネルギーが増加するので、窒素添加による長波長化を補償することができる。例えば発光波長635nmを得ることができる。

【0046】このように、 $\text{Ga}_{0.65}\text{In}_{0.35}\text{P}$ 中間層を用いることにより結晶性が良好で発光効率が高く、かつ特性温度の高い発光素子が実現できる。

【0047】本発明の第1、第2の実施形態の半導体発光素子は、上述したように、Al原料としてTMA(トリメチルアルミニウム)、TEA(トリエチルアルミニウム)等の有機金属化合物を用いて、有機金属気相成長法により形成できる。

【0048】すなわち、窒素と他のV族元素を含んだ窒素系V族混晶半導体は非混和性が高い。このような材料の成長においては、成長表面において過飽和度を高くする必要がある。有機金属気相成長法は、過飽和度を高くできる成長法であり、本発明の半導体発光素子の形成に適している。この場合、Alの原料として、TMA(トリメチルアルミニウム)、TEA(トリエチルアルミニウム)等の有機金属化合物を用いることで、窒素の取り込み効率を向上することができ、容易にかつ良好に窒素系V族混晶半導体を成長させることができる。これによって、特性温度の高い素子を容易に実現することができる。

【0049】また、本発明の第1、第2の実施形態の半導体発光素子は、上述したように、窒素の原料としてDMHy(ジメチルヒドラジン)、MMHy(モノメチルヒドラジン)等の有機系窒素化合物を用いて形成できる。

【0050】すなわち、高温であるほど成長層を形成する各元素の蒸気圧が高くなり、特に窒素を添加することが困難になるので、成長は低温で行なうことが望ましい。有機系窒素化合物は分解温度が低く、低温においても成長が可能であるので、容易にかつ良好に窒素系V族混晶半導体を得ることができる。これによって特性温度の高い素子を容易に実現することができる。

【0051】なお、上述の例では、半導体発光素子を有機金属気相成長法による成長によって作製した場合の例を示したが、MBE(分子線成長法)等の他の成長法を用いて半導体発光素子を作製することもできる。また、上述の例では、窒素の原料として、DMHyを用いたが、活性化した窒素や NH_3 等他の窒素化合物を用いることもできる。また、活性層組成も歪みを有するものであっても良い。また、上述の例では絶縁膜ストライプ型レーザーについて述べたが、これに限らず他の構造のレーザ

1.2

一についても本発明を同様に適用することもできる。

【0052】

【発明の効果】以上に説明したように、請求項1記載の発明によれば、V族元素としてN(窒素)を含む窒素系V族混晶半導体において、 $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{(1-x1-y1)}\text{N}_{z1}\text{P}_{(1-z1)}$ 層($0 \leq x1 < 1$, $0 < y1 \leq 1$, $0 < z1 < 1$)とこれよりもAl組成が大きな $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{(1-x2-y2)}\text{P}$ 層($0 \leq x1 < x2 \leq 1$, $0 \leq y2 < 1$)との間に、 $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{(1-x2-y2)}\text{P}$ より小さなAl組成の $\text{Al}_{x3}\text{Ga}_{y3}\text{In}_{(1-x3-y3)}\text{P}$ 層($0 \leq x3 < x2 \leq 1$, $0 < y3 \leq 1$)が配置されているので、添加する窒素量を制御することにより、従来にはないヘテロ構造が得られ、バンド設計の自由度が増大する。また、AlGaInNP層がAl元素を含んでいることによって、成長時の窒素取り込まれ効率が飛躍的に増大し、わずかな窒素原料によって窒素添加が可能となるため、製造コストを低減できる。さらに、本発明の半導体積層構造は、AlGaInNP層とこれの下層膜からなる所望するヘテロ構造の間に、AlGaInNP層の下層膜よりも窒素の取り込まれ効率の低い、Al組成の小さなAlGaIn(N)P中間層を配置した構造となっていることで、界面での余剰な窒素の取り込まれ(窒素偏析)が減少し、結晶性の良いAlGaInNP層を得ることができる。この時に用いる中間層の厚さは、AlGaInNP層の下層膜が完全に被覆される厚さであれば良い。これによって窒素組成が大きく、かつ良質なAlGaInNP層の成長も可能となり、高いバンド設計および成長条件の自由度を持ったAlGaInNPを含む半導体積層構造を容易に実現することができる。

【0053】また、請求項2記載の発明によれば、請求項1記載の半導体積層構造において、 $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{(1-x1-y1)}\text{N}_{z1}\text{P}_{(1-z1)}$ 層($0 \leq x1 < 1$, $0 < y1 \leq 1$, $0 < z1 < 1$)を活性層として用い、 $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{(1-x2-y2)}\text{P}$ 層($0 \leq x1 < x2 \leq 1$, $0 \leq y2 < 1$)をクラッド層またはガイド層として用い、 $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{(1-x1-y1)}\text{N}_{z1}\text{P}_{(1-z1)}$ 層と $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{(1-x2-y2)}\text{P}$ 層との間の $\text{Al}_{x3}\text{Ga}_{y3}\text{In}_{(1-x3-y3)}\text{P}$ 層($0 \leq x3 < x2 \leq 1$, $0 < y3 \leq 1$)を前記活性層と前記クラッド層またはガイド層との間の中間層として用いるようになっており、活性層をAlGaInNP層とすることで、キャリア(電子)オーバーフローを低減することができる。また、活性層へのAl添加はクラッド層またはガイド層との伝導帯およびバンド不連続を小さくし、バンドギャップエネルギーを減少させる。つまり、活性層を、Al、窒素を同量添加したAlGaInNPとすると、Al添加的作用によって窒素添加によるバンドギャップエネルギーの減少分を補償できるので、伝導帯バンド不連続を大きく保ったままバンドギャップエネルギーを増加させることができる。すなわち、従来では伝導帯バンド不連続量が小さいために短波長化には限界

1.3

があったが、伝導帯バンド不連続を大きく保ったままバンドギャップエネルギーを増加させることができることによって短波長化が容易になる。また、活性層組成にAl元素を含むことにより成長時の窒素取り込まれ効率が飛躍的に増大し、わずかな窒素原料によって窒素添加が可能となり、製造コストを低減できる。また、クラッド層またはガイド層とAlGaInNP活性層との間に、クラッド層またはガイド層よりもAl組成の小さなAlGaInP中間層を挿入することで、界面での余剰な窒素取り込みを減少させることができる。これによって、AlGaInNP活性層への高濃度の窒素の添加も可能となり、組成および成長条件の自由度が増大する。以上からバンド設計および成長条件の自由度が高く、かつ特性温度の高い発光素子の実現が容易になる。

【0054】また、請求項3記載の発明によれば、請求項2記載の半導体発光素子において、前記中間層である $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ 層のAl組成が、活性層である $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層のAl組成よりも小さい($x3 \leq x1$)ので、すなわち、中間層のAl組成をAlGaInNP活性層のAl組成よりも小さく選ぶことによって、界面での余剰な窒素の取り込まれを効果的に低減することが可能となる。このように界面での余剰な窒素の取り込まれが低減できることで、AlGaInNP活性層への高濃度の窒素の添加も可能となり、組成および成長条件の自由度が増大する。以上からバンド設計および成長条件の自由度が高く、かつ特性温度の高い発光素子の実現が容易になる。

【0055】また、請求項4記載の発明によれば、中間層を $Ga_{y4}In_{(1-y4)}P$ ($0 < y4 < 1$) とすることで、中間層の組成の制御性および結晶性が向上し、かつ界面での余剰な窒素の取り込みを著しく減少させることができる。これによって、AlGaInNP活性層への高濃度の窒素の添加も可能となり、組成および成長条件の自由度が増大する。以上からバンド設計および成長条件の自由度が高く、かつ特性温度の高い発光素子の実現が容易になる。

【0056】また、請求項5記載の発明によれば、請求項2乃至請求項4のいずれか一項に記載の半導体発光素子において、Al原料としてTMA(トリメチルアルミニウム)、TEA(トリエチルアルミニウム)等の有機金属化合物を用い、有機金属気相成長法によって、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層、 $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ 層または $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ 層が形成されるので、窒素の取り込み効率を向上することができ、容易にかつ良好に窒素系V族混晶半導体を成長

1.4

することができる。これによって特性温度の高い素子を容易に実現することができる。

【0057】また、請求項6記載の発明によれば、請求項2乃至請求項5のいずれか一項に記載の半導体発光素子において、窒素の原料としてDMHy(ジメチルヒドラジン)、MMHy(モノメチルヒドラジン)等の有機系窒素化合物を用いて、 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層が形成されるようになっており、有機系窒素化合物は分解温度が低く、低温においても成長が可能であるので、容易にかつ良好に窒素系V族混晶半導体を得ることができる。これによって特性温度の高い素子を容易に実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半導体積層構造の構成例を示す図である。

【図2】図1の半導体積層構造の具体例を示す図である。

【図3】 $(Al_{0.2}Ga_{0.8})_{0.5}In_{0.5}P$ での窒素の取り込まれ量を $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ と比較した図である。

【図4】本発明に係る半導体発光素子の第1の実施形態を示す図である。

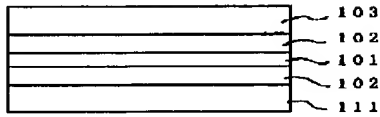
【図5】本発明に係る半導体発光素子の第2の実施形態を示す図である。

【図6】MOCVD法によって作製したGaInNP/AlGaInPの積層構造のSIMS分析結果を示す図である。

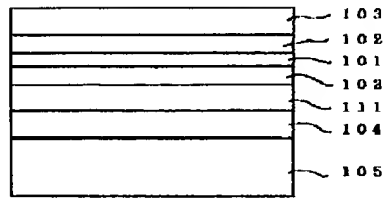
【符号の説明】

| | |
|----------|--|
| 101 | $Al_{x1}Ga_{y1}In_{(1-x1-y1)}N_{z1}P_{(1-z1)}$ 層 |
| 102 | $Al_{x3}Ga_{y3}In_{(1-x3-y3)}P$ 中間層 |
| 103, 111 | $Al_{x2}Ga_{y2}In_{(1-x2-y2)}P$ 層 |
| 104 | GaAsバッファ層 |
| 105 | GaAs基板 |
| 304 | $n-(Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}P$ クラッド層 |
| 305 | p-GaAsコンタクト絶縁層 |
| 306 | SiO ₂ 絶縁層 |
| 307 | p側電極 |
| 308 | $n-(Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}P$ クラッド層 |
| 309 | n-GaAs基板(n-GaAs傾斜基板) |
| 310 | n側電極 |
| 402 | undoped-Ga _{0.65} In _{0.35} P中間層 |

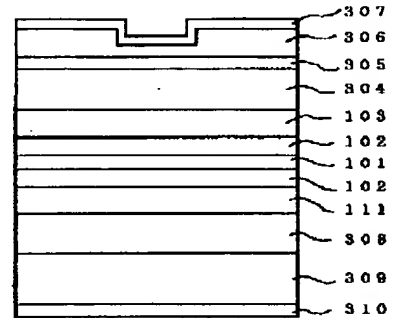
【図1】



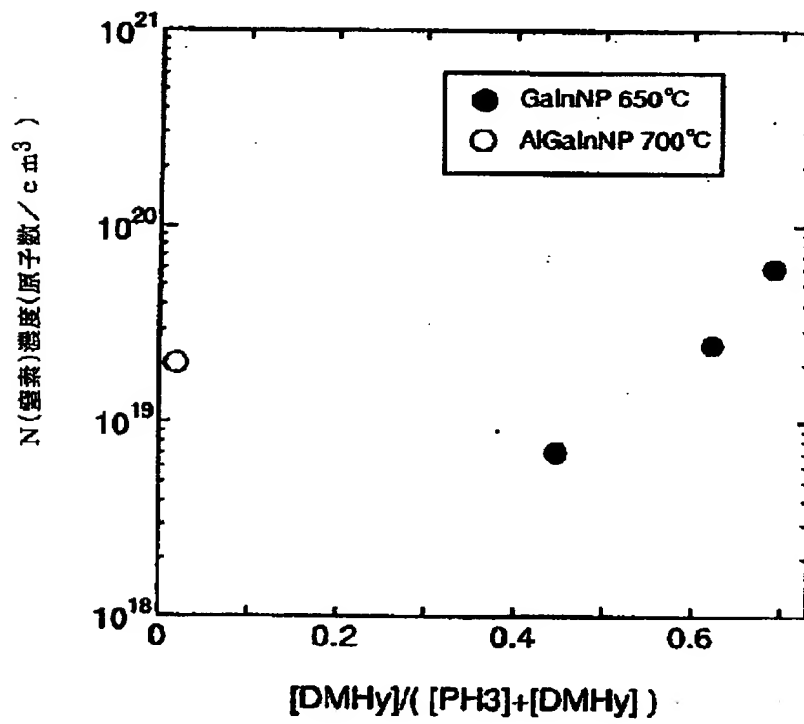
【図2】



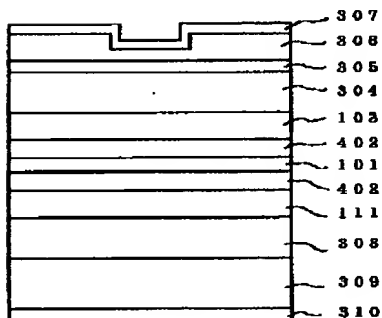
【図4】



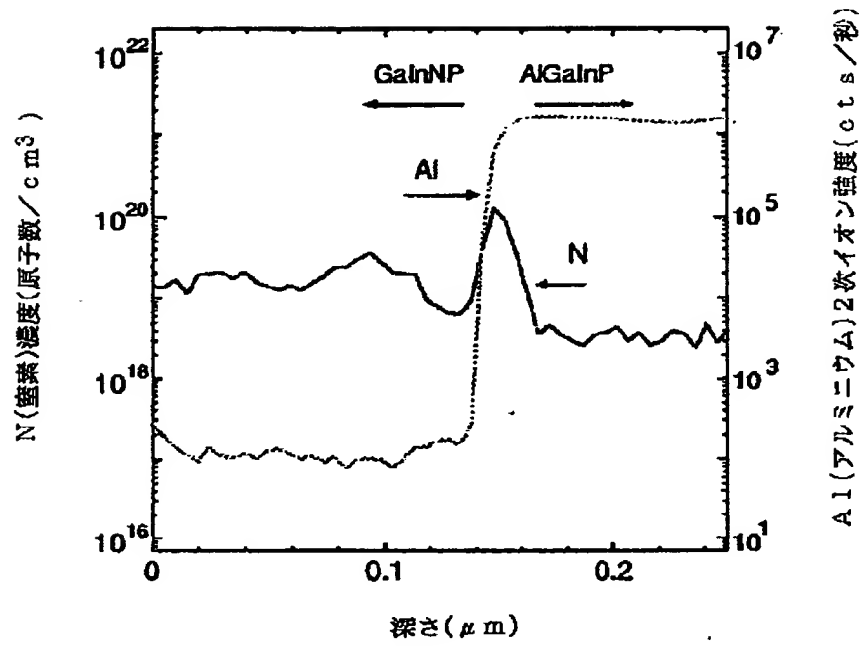
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 孝志
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 5F041 CA34 CA40 CA65
5F073 CA14 CA20 DA05